环

栄

• 5 •

的稳定性外,还要提高膜内 NaOH 浓度.现 在我们可以使膜内所能浓缩的铬离子含量达到 16500ppm,相当于铬酸 37.5克/升.这可 以考虑作低铬镀铬及镀锌后的铬酸钝化使用.

4. 膜相连续实验表明,制备的液膜可以 再生并重复使用.

5. 通过膜的稳定性试验,使我们了解到, 增加膜内电解质溶液浓度,增加膜相胺的浓度,降低溶液的 pH 值以及升高温度等能导致膜稳定性的降低。因此要适当控制上述因素,以取得适当稳定性的液膜。

液膜稳定性的研究,加深了对液膜体系 物理化学方面的了解和认识,从而有助于我 们对某一液膜体系应如何选择合适的操作条 件.通过液膜提取铬的试验,说明此项研究具 有实际的工业使用价值.这可能导致含铬废 水及废药的封闭循环使用,为重金属离子所 污染的废水治理工作提出了又一条新路.

参考文献

- [1] 丁瑄才、严忠, 液膜原理及其应用, 吉林师大学报(自 然科学版), 1, 104(1979).
- [2] 张瑞华,液膜分离技术,石油化工,1,50(1980).
- [3] Hochhauser, A. M., and E. L. Cussler, AICHE Symposium Series, 71, 152(1975).
- [4] Kidagawa, T., Nishikawa, Y. et al., Environ. Soi. Technol., 11 (6), 602 (1977).
- [5] Norman, N. Li., J. Membrane Sci, 3, 265 (1978).
- [6] Matsumoto. S., Kita, Y. and Yonezawa, D., Journal of Colloid and Interface Science, 59 (2), 353 (1976).

裂变径迹分析法测定水中微量铀*

翟鹏济 康铁笙 张志尧 (中国科学院高能物理研究所)

一、引 言

固体径迹探测器是本世纪六十年代发展 起来的一种核探测器.当带电粒子经过绝缘 固体(如塑料、玻璃以及云母等矿物)时,在其 轨迹附近造成辐射损伤.用适当化学试剂处 理,辐射损伤处能形成可用普通光学显微镜 进行观测的蚀刻径迹.目前已在很多科学技 术领域中广为应用^[1].云母、石英、玻璃和 塑料等多种固体径迹探测器能记录裂变径 迹^[1].因此,这些材料广泛用于研究与裂变有 关的问题^[3-10].

自 Price 和 Walker 提出利用这类探测器 经中子照射,通过裂变径迹测定微量铀含量 的方法^[11] 以来,裂变径迹分析法在地质^[12,13] 和环境^[14,13]等样品分析中已有应用. 聚碳酸酯塑料固体径迹探测器裂变本底 径迹很少,方法简便、易于处理、灵敏度高,可 用于测定 ppb 水平的含铀量.本工作是用辽 宁朝阳塑料厂生产的聚碳酸 酯 薄膜 作 探 测 器,通过 ²³⁵U(n,f)反应测定若干种环境水样 中的微量铀含量.

二、实验部分

1. 方法原理

将准确体积的天然铀标准溶液和水样同时在相同的条件下,用热中子以相等的积分 通量进行照射,通过比较探测器上记录的 ²³⁵U(n,f)反应所产生的诱发裂变径迹数,即 可算出样品中的含铀量.公式如下:

^{*} 本文为1979年9月在成都召开的首届核化学与放射化学论文报告会上的报告。

$$T = \int \frac{C \cdot V}{M} N \sigma \phi t$$

T——总径迹数目

6.

- f—— ~1 的比例常数(对裂变反应而 言,两块裂片之一将交于探测器 的观测面上)
- c----铀的浓度(重量/体积)
- Ⅳ——所取溶液体积
- M——天然铀的原子量
- N----阿佛加德罗常数
- σ——裂变截面
- **φ**──热中子通量
- t----照射时间

若分别以"样"和"标"对 T、C 和V 注右 下角,经比较则为:

$$C_{\#} = \frac{T_{\#}/V_{\#}}{T_{\#}/V_{\%}} \cdot C_{\#}$$

2. 标准和样品的制备

溶分析纯 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O 于 HNO₃ (5 + 95, V/V) 中,配制 1.00 × 10⁻⁹g/ml-40.00 × 10⁻⁹g/ml 浓度范围的七种天然铀标 准溶液^[16].并用荧光法和比色法等进行过校 验.聚碳酸酯膜片(辽宁朝阳塑料厂产)在使 用前分别用乙醇、稀硝酸和离子交换水清洗, 以除去表面上可裂变核素的污染.

用微量移液管分别取准确体积的上述标 准溶液、稀硝酸(5 + 95, V/V,作为试剂 空白)和样品(珠峰水、自来水、河水、湖水和 海水)于清洗过的聚碳酸酯探测器膜片上,放 入装有五氧化二磷的干燥器内干燥.

3. 照射和测量

待上述滴有溶液的探测器膜片干燥后, 每张膜片均用事先准备好的一片清洗过而未 滴溶液的聚碳酸酯片覆盖,依次叠成迭,置于 木制固定架内压紧. 用铝箔包好,放在铝罐 内,在清华大学游泳池式反应堆反射层内照 射十分钟(热中子 7.8 × 10¹²n/cm² · S,快中 子9 × 10¹¹n/cm² · S).

冷却后,取出聚碳酸酯探测器膜片,分别

用稀硝酸和蒸馏水在超声波清洗器上清洗十 分钟,再用水冲洗,最后用蒸馏水冲洗干净, 烘干水分. 在(30±0.1)℃,48 克氢氧化纳 加200克水中蚀刻 1.5 小时,在水中冲洗数十 分钟,蒸馏水洗净,烘干水分,用光学显微镜 (40 × 16)扫描径迹数目.

三、结果和讨论

1.标准曲线

标准样品中单位体积内裂变径迹数目和 铀浓度关系的标准曲线示于图 1 中.

标准曲线为对实验数据处理后的直线:

T = 10.00c + 1.12

式中T为单位体积内裂变径迹数(×10³ 个/ml); c为天然铀的浓度(×10⁻⁹g/ml).标准 溶液的实验点对这条直线的误差范围是 0.1%-12.1%.

2. 分析结果

样品分析结果列于表 1. 聚碳酸酯中珠 峰水样典型的裂变径迹分布见图 2.

本工作测定北京市自来水样中含铀量在 (2.85—7.11)×10⁻⁹g/ml 之间. 在同一时 期,北京市有关单位用其他方法测定的北京 地区若千个自来水样的含铀量在(3.7—7.6) ×10⁻⁹g/ml 之间. 数据列于表 2 中.

美国自来水 含 铀 量 在 (0.11-640) × 10⁻⁹g/ml 之间^[15].



3卷2期

表 1 若干种环境水样中含铀量

 样品 种 类	名称	取样地点	含铀量 (×10 ⁻⁹ g/ml)
地表水	珠峰地区 冰雪水	绒布河—1 [#] ,海拔5350米	42.48 <u>+</u> 0.29
	湖水	北京顾和园昆明湖湖 心表面	1.56±0.04
	湘江水	源头,广西省海洋山	0.06
		上游(零陵以上)	0.41
		中游(零陵至衡阳)	0.50
		下游(衡阳以下)	0.70
海水	太平洋 海 水	东经 117°45′ 北纬 38°40′	2.08±0.05
地下水	北京地区 自来水	通县自来水厂	2.85±0.06
		故官井	5.70±0.07
		601 井	6.14±0.08
		中关村高能物理所大楼	6.30±0.08
		中山公园井	7.11±0.09



图 2 化学蚀刻后聚碳酸酯内珠峰水样典型的径迹分布

表 2 北京市有关单位分析的若干水样含铀量

取样地点	含轴量 (×10-9g/ml)
中山公园井	7.6
战 昌 开 601 井	3.7

表 3 河水中铀范围

地区	范围(×10-6 克/升)	方法
日本	0.34-1.23	吸收分光光度 .
美国	0.01-1.22	裂变径迹法 (Lexan)
巴西[3]	0.29-1.61	裂变径迹法 (Makrofol)
湘江	0.06-0.70	本工作(朝阳1号聚碳酸 酯)

本工作所测定的湘江水平均含铀量在 (0.58-7.0)×10⁻¹⁰g/ml之间.表3列出了 几个国家河水含铀量的比较.

从上述分析结果来看,本方法与其他方 法所得结果是符合的.

3. 干扰核反应问题

利用反应堆中子照射天然铀时,因为快 中子的存在,样品中的²³⁸铀亦能发生²³⁸U(n,f) 反应.同时,若干样品中含有钍时,²³² 钍亦能 发生²³²Th(n,f)反应.下面分别对这两个干 扰核反应的贡献问题进行讨论:

(1)²³⁸铀的干扰问题.²³⁸铀丰度为99.3%, 其热中子裂变截面 <5 × 10⁻⁵ 靶,快中子裂 变截面为 3.1 × 10⁻¹ 靶;²³⁵铀的丰度为 0.7%, 其热中子裂变截面为 5.8 × 10² 靶. 而反应 堆中的快中子通量几乎比热中子通量小一个 数量级(快中子通量: 9×10¹¹n/cm²·S; 热 中子通量: 7.8×10¹²n/cm²·S). 并且由于 标准和样品是在同一条件下照射的,在相对 分析测定中,可不必考虑由于²³⁸U(n,f)反应 所产生的干扰问题.

(2)²²钍干扰问题.²²²钍同位素丰度为 100%,其热中子裂变截面为 4.1 × 10⁻⁵ 靶, 快中子裂变截面为 7.2 × 10⁻² 靶.反应堆中 快中子通量几乎比热中子通量低一个数量级 (²²²钍只与 >1.2 兆电子伏的中子发生裂变反 应).²³⁵铀丰度为 0.7%,其热中子裂变截面 为 5.8 × 10² 靶.因此,即使样品中含有与铀 同数量级的²³²钍,用反应堆中子照射,²²²钍的 贡献仍比²³⁵铀小10³倍.所以可不必考虑²²²钍 的干扰核反应问题.

4. 照射样品制备条件

学

聚碳酸酯探测器膜片具有憎水性, 溶液 滴在其上不浸润,由于表面张力作用在膜片 上自动凝成半球形,并依其液量多少等因素 而形成大小不等的圆面。 当液滴蒸发时,非 挥发性无机盐残留下来形成一薄层. 由于这 些无机盐有在边缘集中的倾向,所以它们分 布得不均匀,致使铀的诱发裂变径迹密度不 均匀^[2]。若无机盐太多月过于集中在某部位 (无机盐厚度超过裂片射程^{114,17}时,)将会损 失一些径迹,或者造成径迹过密形成团状不 易判读,也会使读出的径迹数偏低。 例如本 工作中所做海水样品就是这样,因为海水中 所含盐分太多,致使干燥后集中在一些部位 的无机盐太厚,使离探测器膜片最远的一些 盐分所载带的铀的裂片在这些无机盐中的射 程小于这些盐层厚度而不能进入探测器膜片 内记录下来,所以所测量到的含铀量略低于 目前一般公认的海水含铀量.这可能就是目 前还没有人用裂变径迹干法分析法测定海水 含铀量的原因.

本工作使用五氧化二磷作为干燥剂在室 温下对样品进行干燥,干燥过程较缓慢,可使 液滴在一定范围内铺开,从而使产生的裂变 径迹分散开来,虽有时仍不很均匀,但使径迹 过于集中的现象减少.液滴铺开带来的问题 是扫脑面积增大,但由于径迹较易判读,扫脑 时间并无明显增加,且不致造成读数损失,这 对含铀量高的样品是有利的.目前一般采用 红外灯干燥样品^[18],由于温度较高,干燥较 快,无机盐析出较快,容易促使其集中,这对 于含铀量低的样品,如本工作中的湘江水样 分析是有利的.此外,尚有其他一些因素对 此有影响.

5. 蚀刻条件

本工作采用 30℃ 的蚀刻温度,较文献所 述同类探测器膜片材料 (Lexan) 之裂变径迹 蚀刻温度 (60℃)¹²¹ 低得多,而蚀刻剂和蚀刻 时间基本相同.我们发现在 60℃ 蚀刻时,探 测器膜片易发生乳白色浑浊, 使径迹难于辨 认,而在 30℃ 蚀刻时,效果理想,径迹清晰易 辨(见图 2).

6. 铀标准溶液的放置时间问题

国内曾有人提出,极低浓度的铀溶液,放 置一段时间以后,浓度可能会下降很多. 根 据我们的实验表明,保存在塑料瓶内的酸性 天然铀溶液,浓度低至 1.00 × 10⁻⁹g/ml,放 置半年以后,未见浓度改变(见图 3).



7. 方法灵敏度

为确定所用试剂及实验中其他可能的环 境污染的铀的贡献,同时在同样条件下制备、 照射、蚀刻、扫描了试剂空白(HNO₃,5+ 95,*V/V*)样品,其含铀量为6×10⁻¹¹g/ml.本 工作所采用的探测器膜片含铀量极低,观测 所得到的含铀量小于10⁻¹⁴g/cm².因此本实验 条件可测到 10⁻¹¹g/ml 含铀量的水样.若能 进行适当前处理,如解决样品浓集等问题,则 本方法的灵敏度可达到 10⁻¹⁵g/ml 含铀量.

四、结 语

本工作所建立的方法可用于测定任何含 铀量在 ppb 水平或更低之水样,方法既简便 又经济,

* * *

中子照射工作得到清华大学核能技术研 究所反应堆运行组的协助,校验工作得到二 机部三所七室同志的协助,谨此致谢. 环境科

参考文献

- [1] Fleischer, R. L. Nucl. Instr. Methods, 147, 1 (1977).
- [2] Iyer, R. H. et al., Nucl. Instr. Methods, 109, 453 (1973).
- [3] Raisbeck, G. M. and Cobble, J. W. Phys. Rev., 153, 1270 (1967).
- [4] Iyer, R. H. and Smpathkumar, Nucl. Phys. Solid State Phys. (India) 12B, 289 (1969).
- [5] Iyengar, K. N. et al., Nucl. Phys. Solid State Phys. (India) 13B, (1970).
- [6] Gold, R. et al., Nucl. Sci. Eng., 34, 13 (1968).
- [7] Behkami, A. N. et al., Phys. Rev., 171, 1267 (1968).
- [8] Barntcugil, E. et al., Nucl. Phys. A 173, 571 (1971).
- [9] Fleisher, R. L. et al., Nucl. Sci. Eng., 22, 153

(1965).

- [10] Price, P. B. and Walker, R. M., J. Geophys. Res., 68, 4847 (1963).
- [11] Price, P. B. and Walker, R. M. Appl. Phys. Lett., 2, 23 (1963).
- [12] Fisher, D. E. Earth-Sci. Rev., 11, 291 (1975).
- [13] Ana Danis and Valenlina Voljin Nucl. Tracks, 3, 83 (1979).
- [14] Fleischer, R. L. and Lovett, D. B. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 1126 (1968).
- [15] Geraldo, L. P. et al., J. Radioanal. Chem. 49, 115 (1979).
- [16] Tetsuo Hashimoto Anal. Chim. Acta, 56, 347 (1971).
- [17] Rangarajan, R. et al., India J. Phys. 41, 925 (1967).
- [18] Murali, A. V. et al., Anal. Chim. Acta, 50, 71 (1970).

气透法测聚合物微孔滤膜的平均孔径

陈恩泽 王静荣

(中国科学院环境化学研究所)

近年来,膜分离技术在环境保护、医药、 食品、电子工业及水处理等方面受到重视和 应用,其原因之一是膜具有通孔孔径的特性. 这促使人们对孔径测定进行研究. 已采用的 方法有电镜、汞压入法^(1,3),前者多用于表面 孔的观测,需结合图象分析给出数据,设备 很昂贵,后者测各向异性膜必须给出最大孔 径.因此人们宁愿用最简单的气泡压力法和 滤速法^(2,1).

气透法是表征各种型式超滤膜,超薄膜 或复合膜孔特性的简单可靠法,其所测孔径 及有效孔隙率为动力学参数,不包括死孔和 半通孔^[3,4].利用该装置还可以开展对湿膜 测试,以最大气泡压力算最大孔径^[3],进而可 测孔径分布^[3].

本工作在 Yasuda 工作的基础上向较高 压力范围延伸,得出了测量孔的压力依赖性, 并提出寻找正确测试平均孔径压力范围的实 验方法.

基本原理

Yasuda 根据 Carman 关于气体透过多孔 介质的流动原理^[5],首先提出了气透法测定 聚合物微孔膜平均孔径的方法^[3].

气体透过膜厚为 L, 膜两面的压差 $\Delta p = p_1 - p_2$ 的体积流速和气体透过系数^(5,6) 分别 为:

$$J = \frac{d(pV)}{dt} \frac{1}{A} = K \frac{\Delta p}{L} \tag{1}$$

$$K = K_0 + (B_0/\eta)\bar{p}$$
 (2)

式中 K_0 是 Knudson 透过系数(cm²/sec),表 示 $\bar{p} = 0$ 时,气体分子间不发生碰撞的分 子自由扩散流动, B_0 是膜的几何形状因子 (cm²),平均压力 $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2(kg/cm^2),$ η 为透过气体的粘度 (dynes · sec/cm²),A 为 膜的有效面积.